

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150139

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/22

(21)Application number : 06-217710

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 12.09.1994

(72)Inventor : LITTMAN JON E
VANSLYKE STEVE A

(30)Priority

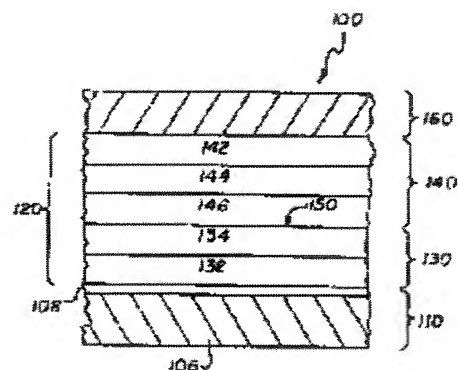
Priority number : 93 121712 Priority date : 13.09.1993 Priority country : US

(54) WHITE LIGHT EMITTING INTERNAL JUNCTION ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a white light emitting internal junction org. electroluminescent device which can realize high resolution and display of a multi-color image without a complicate patterning technique by subjecting an anode, an org. electroluminescent medium having a specified structure, and a cathode to internal junction.

CONSTITUTION: An org. electroluminescent medium 120 having a thickness of not more than 1 μm is interposed, while maintaining a distance of 300 \AA ; from a junction point 150, between an anode 110 made of a compd. of a metal having a work function of not less than 4.0 eV and a cathode 160 comprising 80% In and Mg, the org. electroluminescent medium 120 comprising an electron emitting layer 142 and a transporting zone 140 having a thickness of not less than 300 \AA ; and a hole emitting layer 132, a hole transporting layer 134, a red-emitting electron transporting layer 144, and a blue-emitting bonded layer 146 each having a thickness of not less than 20 \AA ; and internal junction is carried out so that a part of the org. electroluminescent medium 120 emits white light in response to hole-electron recombination and comprises a fluorescent material and a ligand aluminum chelate represented by the formula (wherein Q represents an 8-quinolinolate ligand; R5 represents an 8-quinolinolate ring substituent; O-L represents a phenolato ligand; and L represents a hydrocarbon group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平7-150139

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

技術表示箇所

Z 9159-4H

H0 5 B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(22)出題日 平成6年(1994)9月12日

(32)優先日 1993年9月13日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国，ニューヨーク14650，ロ
チェスター，ステイト ストリート343

(72)発明者 ジャン エリク リットマン

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14472

ホニオイ・フォールズ プレインズ・ロード 205

(72)発明者 スティーヴン アルランド ヴァンスライ
ク

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14625

ロチェスター コリングスワース・ドライ
ヴ 39

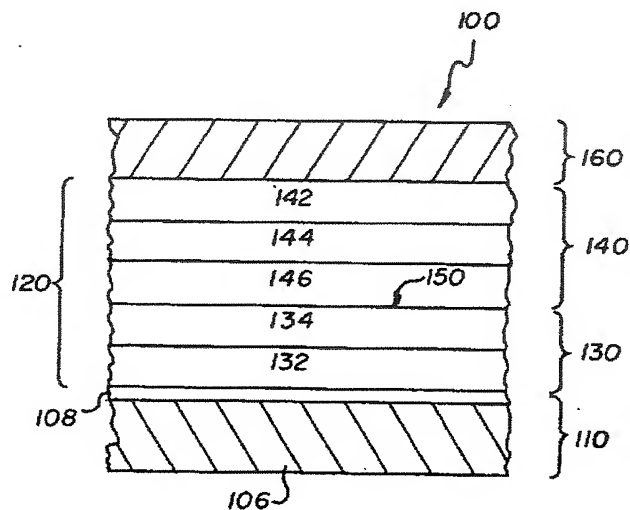
(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 白色光発光内部接合有機エレクトロルミネセンス装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は製作時に複雑なパターンニングと高温処理とを要することなく、高解像度で多色画像表示可能なエレクトロルミネセンス装置の提供を目的とする。

【構成】 本発明の有機エレクトロルミネセンス媒体の一部は、正孔－電子再結合に応じて白色光を発光し得、蛍光発光素材と、式が $(R^s - Q)_2 - A1 - O - L$ である混合された配位子アルミニウムキレートよりなり、ここで、各生起においてQは置換された8－キノリノラート配位子を表わし、 R^s は3以上の置換された8－キノリノラート配位子がアルミニウム原子に結合するのを立体的に阻止するよう選ばれた8－キノリノラート環置換基を表わし、O－Lはフェノラート配位子であり、Lはフェニル部を含む炭化水素基である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、カソードとよりなり、該有機エレクトロルミネセンス媒体は該アノードに隣接する正孔放出及び輸送領域と、該カソードに隣接する電子放出及び輸送領域とからなり、該電子放出及び輸送領域は該カソードに接触する電子放出層よりなる内部接合有機エレクトロルミネセンス装置であって、

該電子放出層と該正孔放出及び輸送領域の間に介挿された該有機エレクトロルミネセンス媒体の一部は、正孔-電子再結合に応じて白色光を発光し得、蛍光発光素材と、その式が



である混合された配位子アルミニウムキレートとからなり、ここで、Qは各生起において置換された 8-キノリノラート配位子を表わし、 R^s は 3 個以上の置換された 8-キノリノラート配位子がアルミニウム原子に結合するのを立体的に阻止するよう選ばれた 8-キノリノラート環の置換基を表わし、O-L はフェノラート配位子であり、L はフェニル部を含む炭化水素基であることを特徴とする内部接合有機エレクトロルミネセンス装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内部接合有機エレクトロルミネセンス装置に関する。特に、本発明は、有機媒体がカソードと接触する電子放出と、輸送領域及びアノードと接触する正孔放出及び輸送領域の界面に形成される内部接合を含む形をなす有機エレクトロルミネセンス装置に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセンス装置（以下に、EL 装置とも称する）は、電極間に亘る電氣的電位差の印加に応じて発光するエレクトロルミネセンス媒体により分離されて離開した電極を含む。徹底的な調査と、一連の近年の発明を通じて、製造の容易性と動作性能の双方に関して特性の改善された有機エレクトロルミネセンス装置が開発されている。

【0003】従来の望ましい形において、有機 EL 装置は、アノードと、アノードと接触する有機正孔放出及び輸送領域と、有機正孔放出及び輸送領域との接合を形成する電子放出及び輸送領域と、電子放出及び輸送領域と接触するカソードとよりなる。電氣的電位が電極間に印加されると、正孔と電子はアノード及びカソードから有機領域に夫々放出される。装置内の正孔-電子再結合により、発光が得られる。

【0004】著しく望ましい性能及び安定性のレベルを示した有機 EL 装置のクラスは、有機 EL 装置の電子放出及び輸送領域を形成するための金属オキシノイド電荷アクセプタ形化合物を利用する。以下の特許及び刊行物は、金属オキシノイド化合物の製法と利用法を開示す

る：

文献 1： パンスライク等の米国特許第 4, 539, 507 号明細書は、第 8 欄第 14 乃至 16 行に、金属は亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、或いは、リチウムである 8-ヒドロキシキノリンの金属錯体を開示する。金属錯体は、例 9 においてビス（8-ヒドロキシキノリノ）アルミニウムであり、例 10 においてビス（8-ヒドロキシキノリノ）マグネシウムである。

【0005】文献 2： ターン等の米国特許第 4, 769, 292 号明細書は、ルミネセンス層が電荷アクセプタ形ホスト素材と、蛍光性素材とからなる有機 EL 装置の構成法を開示している。このホスト素材は、ジアリルブタジエン、スチルベン、蛍光発光剤、及び、金属オキシノイド化合物から選択することが可能であり、望ましい実施例には以下の通り記載されている：アルミニウム トリスオキシシ、マグネシウム ビスオキシシ、ビス〔-ベンゾ〔f〕-8-キノリノ〕亜鉛、インジウム トリスオキシシ、アルミニウム トリス（5-メチルオキシシ）、リチウム オキシシ、ガリウム トリスオキシシ、カルシウム ビス（5-クロロオキシシ）、ポリ〔亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン、ジリチウム エピンドリジオン(epindolidione)、1, 4-ジフェニルブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタジエン、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ（t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ（t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、2, 2'-(1, 4-フェニレン-ジビニレン)ビスベンゾチアゾール、4, 4'-(2, 2'-ビスチアゾリルビフェニル、2, 5-ビス〔5- α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフエン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ（t-ペンチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4-ジフェニルチオフエン、トランスースチルベン。

【0006】文献 3： パンスライク等の米国特許第 4, 720, 432 号明細書には、有機正孔放出及び輸送領域がアノードに接触する正孔放出プロフィリニック(prophyrinic) 化合物を含む層と、正孔放出層と電子放出及び輸送領域との間に介挿された正孔輸送芳香族第三級アミンの層とからなる、有機 EL 装置が記載されている。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献 2 において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0007】文献 4： ターン等の米国特許第 4, 885, 211 号明細書には、電子放出及び輸送領域に金属オキシノイド化合物を含む改良形カソードを有する有機 EL 装置が開示されている。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献 2 において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

文献 5： ターン等の米国特許第 4, 950, 950 号

10

20

30

40

50

明細書には、有機EL装置が開示されている。正孔放出及び輸送領域は、(a) アノードに接触する正孔放出プロフィリニック化合物を含む層と、(b) 正孔放出層と電子放出及び輸送領域との間に介挿された正孔輸送シラザーネ(silazane)を含む層とからなる。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。アルミニウム オキシネートが例に説明されている。

【0008】文献6： クシ等は、アメリカ化学学会論文誌、92(1)、ページ91-96(1970年)に記載の論文「ビス(2-メチルー8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2-メチルー8-キノリノラート)アルミニウム(III)」に、論文の名称の化合物及びその類似化合物の製法を開示している。

【0009】その他の関連する特許を以下に記載する：文献7： バンスライク等の米国特許第5,059,862号明細書には、アノードと、有機正孔放出及び輸送領域と、有機正孔放出及び輸送領域と接合を形成する有機電子放出及び輸送領域と、有機電子放出及び輸送領域と接触しマグネシウムとアルミニウムの化合物を含有する層よりなるカソードとからなり、アルミニウムはカソード層の少なくとも80%を占める内部接合有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0010】文献8： リッツマン等の米国特許第5,059,861号明細書には、サポートと、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、アルカリ金属以外の複数の金属を含有するカソードとからなる、有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。カソードは、少なくとも一のアルカリ土類又は希土類金属を含有するキャッピング(capping)層と、4.0よりも小さい仕事関数ではあるが、キャッピング層のアルカリ土類又は希土類よりも大きい仕事関数を有する少なくとも一の金属を含有する電子放出層よりなる。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0011】文献9： バンスライク等の米国特許第5,047,687号明細書には、サポートと、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、カソードとからなる有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。カソードは、4eVより小さい仕事関数を有する複数の金属(アルカリ金属以外)を含有する層よりなる。カソードを被覆する保護層は、有機エレクトロルミネセント媒体の少なくとも一の有機成分の混合物と、4.0乃至4.5の範囲に仕事関数を有し周囲に湿気の

ある場合に酸化され得る少なくとも一の金属とからなる。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0012】文献10： スコッザファーバ等の米国特許第5,073,446号明細書には、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、本質的にアルカリ金属以外の複数の金属及びビンジウムの仕事関数よりも小さい仕事関数を有する少なくとも一の金属とからなるカソードとよりなる、有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。カソードは、少なくとも80%のインジウムを含有し、1μm未満の平均径と20%未満の分散係数を有する溶融金属片の層よりなる。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0013】文献11： バンスライク等の米国特許第5,061,569号明細書には、アノードと、正孔輸送芳香族第三級アミンを含有する層よりなる有機正孔放出及び輸送領域と、有機電子放出及び輸送領域と、カソードとからなる内部接合有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。正孔輸送芳香族第三級アミンは、少なくとも二つの第三級アミン部分よりなり、第三級アミン窒素原子に結合した少なくとも二つの溶融芳香族環を含有する芳香族部分を含む。金属オキシノイド電荷アクセプタ化合物は、文献2において電子放出及び輸送領域を形成するよう開示されているものと同一である。

【0014】文献12： バンスライク等の米国特許第5,150,006号明細書には、アノードと、有機正孔放出及び輸送領域と、有機電子放出及び輸送領域と、カソードとからなる内部接合有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。有機電子放出及び輸送領域は、カソードに接触する電子放出層と、電子放出層と有機正孔放出及び輸送領域の間に介挿され、フェノラート配位子及び2つのR^s-8-キノリノラート配位子を含有するアルミニウムキレートからなる青色発光ルミネセンス層とからなり、ここで、R^s置換基は3以上の置換された8-キノリノラート環の核がアルミニウム原子に結合することを阻止するよう選ばれる。フェノラート配位子の存在により、装置の発光は青色のスペクトル領域に遷移し、発光効率が上昇する。より短い青色の波長で動作安定性の改善された装置の発光は、ペンタ炭素環式芳香族蛍光発光色素の取込みにより実現される。

【0015】文献13： バンスライク等の米国特許第5,151,629号明細書には、アノードと、有機正孔放出及び輸送領域と、有機電子放出及び輸送領域と、カソードとからなる内部接合有機EL装置が開示されている。有機電子放出及び輸送領域は、カソードと接触する電子放出層と、電子放出層と有機正孔放出及び輸送領域との間に介挿されたビス(R^s-8-キノリノラート

ト) アルミニウム (III)- μ -オキソゾービス (R^5 -8-キノリノラート) アルミニウム (III) よりなる青色発光ルミネセンス層とからなり、ここで、 R^5 置換基は3以上の置換された8-キノリノラート環の核がアルミニウム原子に結合することを阻止するよう選ばれる。より短い青色の波長で動作安定性の改善された装置の発光は、ペンタ炭素環式芳香族蛍光発光色素の取込みにより実現される。

【0016】文献14：ブリアン等の米国特許第5, 141, 671号明細書には、フェノラート配位子と、その中の3つの配位子が単一のアルミニウム原子に結合することを防ぐよう置換された環である8-キノリノラート配位子とを有する混合された配位子アルミニウムキレートを含む新規な発光組成が開示されている。混合された配位子アルミニウムキレートは、ルミネセンス組成中に蛍光発光色素と共に存在する。

【0017】全色表示の可能なエレクトロルミネセンス (EL) 装置が待望されている。しかし、その製造工程は様々な色の画素を作成するために精密なパターンニングを必要とするので非常に難しい。白色発光無機EL装置の製作は、高い処理温度を必要とするので特に問題を生じる。硫化ストロンチウム (SrS) : セリウム (Ce)、カリウム (K)、ユウロビウム (Eu) の蛍りん光体層を含む白色発光無機装置が、タナカ等により1989年発行のSID89ダイジェスト、321-324ページに記載されている。報告によると、この装置は、赤色と、緑色と、青色に着色された干渉フィルタを積み重ねて使用する場合に4色の表示が可能である。しかし、SrS蛍りん光体フィルムの製法は、400乃至500°Cの処理温度を必要とする。

【0018】米国特許第4, 983, 469号明細書には、発光源のない一つの層が異なる発光源を有する2つのルミネセンス層の間に介挿された3つの隣接した層を含み、白色光を発光するルミネセンス薄膜よりなる、無機EL素子が開示されている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】有機EL装置は無機的な装置に対して幾つかの潜在的な利点を有し、特に、製造過程の温度を下げ、発光を強め、駆動電圧を低下させる。しかし、様々な色の画素を含む多色画像表示が可能な有機装置の製作は、一般的に、フォトリソグラフィ技術により、エレクトロルミネセンス媒体と、それを被覆する電極を精密にパターンニングすることを必要とし、単色装置と比べて、媒体と電極の両方の性能に劣化が生じる。

【0020】米国特許第5, 126, 214号明細書には、青色を発光するエレクトロルミネセンス部と、エレクトロルミネセンス部の外側に存在し、青色光を吸収して青味を帯びた緑色から赤色の可視光の範囲で蛍光を発光する蛍光発光素材部とよりなるエレクトロルミネセン

ス素子が開示されている。開示された素子は白色光を発生し得るとされている。

【0021】高解像度で多色画像表示が可能で、従来の処理温度で容易に製作が可能で、複雑なパターンニング技術の利用を伴わないエレクトロルミネセンス装置が絶えず要求される。本発明はこの要求を解決するものである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の一の面において内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、カソードとからなり、有機エレクトロルミネセンス媒体は、アノードに隣接する正孔放出及び輸送領域と、カソードに隣接する電子放出及び輸送領域とよりなり、電子放出及び輸送領域はカソードに接触する電子放出層よりなり、電子放出層と正孔放出及び輸送領域の間に介挿された有機エレクトロルミネセンス媒体の一部は、正孔-電子再結合に応じて白色光を発光することが可能であり、蛍光発光素材と、その式が



である混合された配位子アルミニウムキレートよりなり、ここで、各生起においてQは置換された8-キノリノラート配位子を表わし、 R^5 は3以上の置換された8-キノリノラート配位子がアルミニウム原子に結合するのを立体的に阻止するよう選ばれた8-キノリノラート環置換基を表わし、O-Lはフェノラート配位子であり、Lはフェニル部を含む炭化水素基である。

【0023】本発明の他の面において、電子放出層と正孔放出及び輸送領域の間に介挿された有機エレクトロルミネセンス媒体部は、電子放出層に隣接する赤色光発光電子輸送層と、正孔放出及び輸送領域に隣接する青色光発光再結合層とからなる。

【0024】

【実施例】図1に本発明の一実施例の有機EL装置100を示す。従来開発された有機EL装置に従って、一般的に透過性アノードが利用される。透過性サポート106はアノード110を形成するよう伝導性層108で被覆される。アノードに重ねられ、接触する有機エレクトロルミネセンス媒体120は、アノードに接触する正孔放出及び輸送領域130と、領域130と接合部150を形成する電子放出及び輸送領域140とにより形成される。電子放出及び輸送領域はカソード160に接触する。

【0025】動作中に、カソード160がアノード110に関して負電位に電氣的にバイアスされるときに、正孔はアノードとの界面で正孔放出及び輸送領域130に放出され、この領域を介して接合部150に輸送される。同時に、電子はカソード160との界面で電子放出及び輸送領域130に放出され、放出された電子は接合点150に向けて輸送される。正孔と電子の再結合は接

合点 150 に極めて接近して電子放出及び輸送領域内で発生し、電子放出及び輸送領域内にエレクトロルミネセンスが生じる。ルミネセンスの色相は、電子放出及び輸送領域の組成により定められる。発光された光は、あらゆる方向、即ち、有機媒体、カソード、及び又は、アノードの縁を介して有機 EL 装置を離れる。最も一般的な図示する構造体において、発光は主として透過性アノードを介して生ずる。

【0026】正孔放出及び輸送領域 130 は、都合の良い従来の形をとることが可能であり、必要ならば、単一の素材により形成することが可能である。図示する望ましい構造体において、正孔放出及び輸送領域は、アノード 110 に接触する正孔放出層 132 と、正孔放出層と電子放出及び輸送領域 140 の間に介挿された隣接する正孔輸送層 134 とからなる。一及び二の層状の正孔放*



【0030】ここで、M は金属を表わし、n は 1 乃至 3 の整数であり、Z はオキシノイドを完成させるために必要な原子を表わす。有用な金属オキシノイド電荷アクセタホスト化合物の例を以下に示す：

アルミニウム トリスオキシノ
マグネシウム ビスオキシノ
ビス [ベンゾ {f} -8-キノリノラート] 亜鉛
アルミニウム トリス (5-メチルオキシノ)
インジウム トリスオキシノ
リチウム オキシノ
ガリウム トリス (5-クロロオキシノ)
カルシウム ビス (5-クロロオキシノ)
アルミニウム トリス (4-メチルオキシノ)
アルミニウム トリス (6-トリフルオロメチルオキシノ)

種々の金属オキシノイドの中で、最も望ましいものは、3つの8-ヒドロキシキノリン部を単一のアルミニウムイオンに反応されることにより形成されるトリスオキシノアルミウムキレートである。適切な電子放出層がここに参考として引用する文献 1 乃至 5 の特許に開示されている。

【0031】上記の全てのホスト素材は正孔及び電子放出に応じて発光することが周知である。正孔-電子再結合に応じて発光し得る少量の蛍光発光素材をホスト素材に混合することにより、ルミネセンス領域から発せられる光の色相を変えることが可能である。理論上は、混合のために正孔-電子再結合に対して全く同一の親和力を有するホスト素材及び蛍光発光素材が見つけれらるならば、各素材はルミネセンス領域における正孔及び電子の

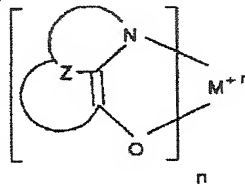
* 出及び輸送領域が、ここに参考として引用する上記の文献 1 乃至文献 5 の特許明細書に説明されている。

【0027】電子放出及び輸送領域 140 は、カソード 160 と接触する電子放出層 142 と、隣接する広帯域赤色光発光電子輸送層 144 と、赤色光発光電子輸送層と正孔放出及び輸送領域 130 の間に介挿され、それと共に接合点 150 を形成する広帯域青色光発光再結合層 146 とからなる。必要ならば、赤色光発光電子輸送層 144 及び青色光発光再結合層 146 は、単一の白色光発光層に結合することが可能である。

【0028】電子放出層 142 は、以下の式を満たす金属オキシノイド電荷アクセタ化合物を利用することが望ましい。

【0029】

【化 1】



放出時に発光する。放出光の認められる色相は、両方の発光の視覚的な統合である。

【0032】ホスト素材と蛍光発光素材の上記のバランスの強要は著しく限定されるので、発光に好ましい部位を提供するように蛍光発光素材を選ぶことが望ましい。発光に好ましい部位を提供する蛍光発光素材の微小部分だけが存在する場合、ホスト素材に固有のピーク強度波長の発光は、蛍光発光素材に起因する新しいピーク強度波長の発光のために完全に除去される。この効果を実現するために充分な最低限の蛍光発光素材の部分は、ホスト素材と蛍光発光素材の特定の選択により変わるが、ホスト素材のモルに基づいて約 10 モルパーセントを上回る蛍光発光素材を利用する必要はなく、1 モルパーセントを上回る蛍光発光素材の利用を必要とすることは殆どない。一方、蛍光発光素材が無い場合に発光し得るホスト素材に対して、存在する蛍光発光素材を著しく少量、典型的には、ホスト素材に基づいて約 10⁻³ モルパーセント未満に制限することにより、ホスト素材に特有の波長で発光を維持することが可能である。かくして、発光に好ましい部位を提供し得る蛍光発光素材の割合を選ぶことにより、発光波長の全体的、或いは、部分的な遷移を実現することができる。これにより、本発明の EL 装置のスペクトル発光は利用されるべき応用に適するよう選択され、バランスを保たれる。

【0033】発光に好ましい部位を提供し得る蛍光発光素材を選択することは、必然的に、蛍光発光素材の特性をホスト素材の特性に関連付けることに係る。ホスト素材と発光用の分子部位を提供する蛍光発光素材は、放出された正孔と電子の収集機とみなし得る。ホスト素材の

中にある場合に発光の色相を変化させ得る蛍光発光素材の選択に関する一つの重要な関係は、2つの素材の還元電位の比較である。上記の発光の波長を遷移させる蛍光発光素材は、ホスト素材よりも小さい負の還元電位を示す。電子ボルトで測定される還元電位は、異なる測定方法で文献に広範に報告されている。還元電位の絶対値よりはむしろ還元電位の比較が必要とされるので、蛍光発光及びホスト素材の双方の還元電位が同様に測定されるならば、還元電位の測定に許容されるあらゆる方法を利用し得ることが明らかである。酸化及び還元電位の望ましい測定方法がR. J. コックスによりアカデミック出版から1973年に発行された「撮影感度」の第15章に報告されている。

【0034】ホスト素材の中にある場合に発光の色相を変化させ得る蛍光発光素材の選択に関する第2の重要な関係は、2つの素材のバンドギャップ電位の比較である。発光の波長を遷移させることが示された蛍光発光素材は、ホスト素材よりも小さいバンドギャップ電位を示す。分子のバンドギャップ電位は、基底状態と一重状態を隔離する電子ボルト (eV) による電位差であると考えられる。バンドギャップ電位とその測定方法は、文献に広範に報告されている。ここに報告するバンドギャップ電位は、吸収ピークに関して深色性であり、吸収ピークの大きさの10分の1の大きさの吸収波長で電子ボルト (eV) により測定される。バンドギャップ電位の絶対値よりはむしろバンドギャップ電位の比較が必要とされるので、蛍光発光及びホスト素材の双方のバンドギャップが同様に測定されるならば、バンドギャップの測定に許容されるあらゆる方法を利用し得ることが明らかである。この測定方法の一例が、F. グットマンとL. E. リオンズによりウィレイから1967年に発行された「有機半導体」の第5章に報告されている。

【0035】蛍光発光素材が無い場合にそれ自体が発光し得るホスト素材が選ばれる場合に、ホスト素材だけの発光特性の波長で発光の抑制が観察され、ホスト及び蛍光発光素材のスペクトル結合が行われるときに、蛍光発光素材に特有の波長で発光の増加が生じる。スペクトル結合は、ホスト素材だけの発光特性の波長と、ホスト素材が無い場合の蛍光発光素材の光吸収の波長との間に重複が存在することを意味する。最適なスペクトル結合は、ホスト素材だけの最大の発光が蛍光発光素材だけの最大の吸収に±25nmの範囲内で実質的に適合するとき生じる。實際上、有利なスペクトル結合は、ピークの幅と、浅色性及び深色性の傾きとに依存して最大で100nm又はそれ以上の差のあるピーク発光及び吸収波長で生じる可能性がある。ホスト及び蛍光発光素材の間の結合が最適には及ばないと考えられる場合、浅色性の変化と比べて蛍光発光素材の深色性の変化は、より有効な結果を生ずる。

【0036】正孔と電子の結合に応じてそれ自体が発光

することが周知のホスト素材を参考にして上記の説明を行ったが、実際上は、蛍光発光素材による発光が上記の種々の関係の何れか一つ、或いは、その組み合わせにより好ましくされる場合に、ホスト素材自体による発光は完全に止めることが可能である。発光の役目を蛍光発光素材に移すことにより、ホスト素材の選択の幅をさらに広げることが可能になることが認められる。例えば、発光のために選ばれる素材に基本的に必要とされることは、内部吸収を防止するために発光する光に対して低い吸収係数を示すことである。本発明は、正孔及び電子の放出を持続し得るが、それ自体は有効には発光し得ないホスト素材の使用を可能にする。

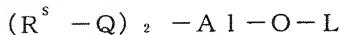
【0037】有用な蛍光発光素材とは、ホスト素材と混合させて本発明のEL装置の電子放出及び輸送領域からなる薄膜に形成し得るものである。結晶性のホスト素材はそれ自体が薄膜形成することはないが、ホスト素材に存在する限定された量の蛍光発光素材により、それだけでは薄膜を形成し得ない蛍光発光素材の使用が可能になる。ホスト素材と共通の相を形成する蛍光発光素材が望ましい。色素はそれ自体がホスト素材に分子レベルで分散するので、蛍光発光色素は望ましいクラスの蛍光発光素材からなる。蛍光発光色素をホスト素材に分散させるのに都合の良いすべての方法を試みるのが可能であるが、蛍光発光色素はホスト素材と共に真空蒸着し得ることが望ましい。上記の他の基準が満たされるならば、蛍光発光レーザ色素は、特に、本発明の有機EL装置に使用するのに有用な蛍光発光素材であることが認められる。

【0038】赤色と青色の両方の発光は実質的に緑色光に相当するので、広帯域赤色光と広帯域青色光を発光する蛍光発光素材を組み合わせることにより白色光を発光する有機エレクトロルミネセンス装置を製造することが可能である。従って、赤色及び青色蛍光発光素材を単一の層に単一のホスト素材と適当な濃度で組み合わせて白色光を発光させることが可能である。赤色及び青色発光素材は、各々、正孔輸送層に近接する2つの別個の層でホスト素材に含められることが望ましい。単一層、又は、2層のいずれかの形式で、白色光の発光を生ずる中間色のバランスは、赤色及び青色発光素材の相対的な濃度により制御され；各々に必要とされる濃度は、夫々のホストにおける発光素材の相対的な蛍光発光効果と、その非放射性のエネルギー遷移レートとを含む幾つかの要因に依存する。

【0039】望ましい一実施例において、赤色光発光電子輸送層144は、電子放出層142として上述のホスト化合物と、正孔-電子再結合に応じて広帯域赤色光を発光し得る少量の蛍光発光素材とからなる。上記の如く、含有される蛍光発光素材の量はホスト化合物のモル数に基づいて 10^{-3} 乃至10モルパーセントとすることが可能であり、1モルパーセントを下回ることが望まし

い。望ましい蛍光発光素材は、例えば、米国特許第 4, 769, 292 号明細書の第 20 乃至 27 欄に掲載されるカルボシアニン及びジカルボシアニン；米国特許第 4, 769, 292 号明細書の第 13 欄に掲載されるジシアノメチレンピラン及びジシアノメチレンチオピラン色素；米国特許第 3, 615, 414 号明細書及び米国特許第 4, 769, 292 号明細書の第 32 欄に開示されるピリリウム及びチアピリリウムのようなポリメチン色素を含有する。これらのすべての文献は、ここに参考として引用している。

【0040】青色発光再結合層 146 は、ホスト化合物と広帯域青色光を発光し得る蛍光発光素材との化合物よりなる。ホスト化合物は、混合された配位子アルミニウムキレート、特に、電荷アクセプタ化合物として機能するビス (R^s -8-キノリノラート) (フェノラート) アルミニウム (III) キレートであることが望ましく、ここで、 R^s は 2 以上の 8-キノリノラート配位子がアルミニウム原子に結合するのを阻止するよう選ばれた 8-キノリノラート環の核の環式置換基である。これらの化合物は、式



で表わすことができ、ここで、各生起における Q は置換された 8-キノリノラート配位子を表わし、 R^s は 3 以上の置換された 8-キノリノラート配位子がアルミニウム原子に結合するのを立体的に阻止するよう選ばれた 8-キノリノラート環の置換基を表わし、O-L はフェノラート配位子であり、L はフェニル部を含む 6 乃至 24 の炭素原子の炭化水素基である。

【0041】赤色光発光電子輸送層 144 と青色光発光再結合層 146 を単一の白色光発光層に結合することが望まれる場合、混合された配位子アルミニウムキレートはホスト化合物として利用され、このホスト化合物は、少量の広帯域赤色光を発光し得る 1 以上の蛍光発光素子及び広帯域青色光を発光し得る 1 以上の蛍光発光素子が混合され、各々の素材の濃度は白色光を発光するよう選ばれる。

【0042】2つの置換された 8-キノリノラート配位子と、フェノラート配位子とを備えるアルミニウムキレートを利用する利点は、発光がスペクトルの青色領域に遷移される間に、トリス (8-キノリノラート) アルミニウム (III) キレートの望ましい物理的な特性のすべて、即ち、有機 EL 装置の好ましい緑色発光ルミノファア (luminophors) が維持されることである。より詳細には、2つの置換された 8-キノリノラート配位子とフェノラート配位子の結合により、有機 EL 装置の電子輸送層を形成するよう蒸気相から沈着させ得るアルミニウムキレートを生成する。蒸気相沈着は、有機 EL 装置の有機層のシーケンスを構成するのに好ましい方法であり、沈着されるべき厚さと均一性が良好に制御された極めて薄い層を設けることが可能である。沈着基質と、即ち、

正孔放出及び輸送領域を溶解し、汚染し、その性能を劣化させる可能性のある溶媒或いは異質の素材は使用すべきではない。蒸気相沈着は、沈着の速度の制御を可能にし、装置構成の自由度と柔軟性を拡大させ得るさらなる利点を有する。

【0043】フェノラート配位子の存在は発光をスペクトルの青色部分に遷移させる役目がある。ここで利用する用語「フェノラート配位子」は、脱プロトン化されたフェノールのヒドロキシル基によりアルミニウム原子に結合された配位子を意味する従来より認められた用法で用いている。最も簡易な形として、フェノラート配位子をヒドロキシベンゼンの脱プロトン化により得ることが可能である。

【0044】性能を改善させるための試みとして、置換されたフェノールが研究された。メトキシ及びジメトキシ置換されたフェノラート配位子は、かなり弱いルミネセンス強度を示すことが分かった。メトキシ置換基は電子ドナーであるので、ハロ、シアノ及び α -ハロアルキル置換基のような電子を強く引き出す置換基を有するフェノールが研究された。かかる配位子を有するアルミニウムキレートは、ルミノファアではあるが、蒸気相の転化を巧く行えなかった。

【0045】混合された配位子アルミニウムキレートに対する望ましいフェノラート配位子は、H-O-L フェノールから誘導されることが分かり、ここで、L はフェニル部を含む 6 乃至 24 の炭素原子の炭化水素基である。これは、ヒドロキシベンゼンだけではなく、ヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタリン、及び、他の環状炭化水素の多数の置換された炭化水素を含む。フェニル部のモノメチル置換は、発光波長を短くするので、フェノラート配位子は少なくとも 7 つの炭素原子を含むことが望ましい。一般に、非常に多数の炭素原子を有するフェノラート配位子を利用することにより得られる利点は少ない。しかし、18 個の芳香族環炭素原子を有するフェノラート配位子の研究により、高いレベルの安定性が明らかになった。従って、フェノラート配位子は、合計で 7 乃至 18 個の炭素原子を含むことが望ましい。

【0046】フェノラート配位子のフェニル部の脂肪族置換基は、1 乃至 12 の原子を各々含むと考えられる。メチル置換基に発生することが観察された最良の全体的な特性を有する 1 乃至 3 個の炭素原子からなるアルキルフェニル部の置換基が特に好ましい。フェニル部の芳香族炭化水素置換基は、フェニル又はナフチル環が好ましい。フェニル部のフェニル、ジフェニル及びトリフェニル置換基の全ては、非常に望ましい有機 EL 装置特性を生ずることが分かった。

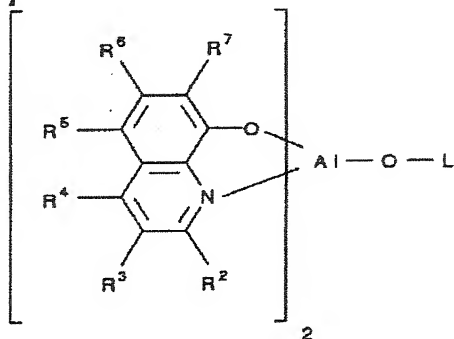
【0047】 α -、又は、 β -ナフトールから誘導されるフェノラート配位子は、例外的な安定性レベルのアルミニウムキレートを生成することが分かった。ヒドロキシベンゼン誘導体のフェノラート配位子により示される

のと同様に、より短波長に遷移する限定された量の発光も実現される。青色発光の蛍光発光色素と共にアルミニウムキレートを含むナフトール配位子を利用することにより、下記の如く、著しく望ましい装置構成を実現し得る。

【0048】種々のフェノラート配位子のオルト、メタ及びパラ置換された同族体を比較することにより、性能の差は、炭化水素置換基により占有されるフェニル部の位置には殆ど依存しないことが分かった。8-キノリノラート環の一方又は両方は、立体的阻止用の置換基以外の置換基を含むが、さらなる環の置換は不要である。1つの環当たり2以上の置換基が立体的阻止に寄与し得ることが認められる。種々の立体的阻止置換基の可能性は、以下の式を参照して最も簡単に視覚化することが可能であり：

【0049】

【化2】



【0050】ここで、Lは上記の如何なる形でも良く、 R^2 乃至 R^7 は8-キノリノラート環の環の位置2乃至7の各々における置換基を表わす。環の位置4、5及び6における置換基は、3つの8-キノリノラート核の単一アルミニウム環への結合を立体的に妨げるよう配置されることは好ましくない。環の位置3又は7における大きな置換基は、充分な立体的妨害を提供し得ると考えられるが、巨大な置換基を組み込むことは、分子の性能を強化することなく分子量を実質的に増加させるので、全体的な性能を低下させる。一方、環の位置2は立体的妨害の提供に適当であり、例えば、この環の中の一つに含まれるメチル基のような非常に小さい置換基でさえも、有効な立体的阻止を行う置換を提供する。合成の都合上、特に、立体的阻止置換基は、環の位置2に配置されることが望ましい。ここで使用する如く、用語「立体的阻止」は、 R^5 -Q配位子がアルミニウム原子の3番目の配位子として含有され得ないことを示すために使用される。

【0051】フェノラート配位子は、主として青色発光を得ることを当てにされているが、8-キノリノラートに対する置換基は有用な色相遷移機能も実行し得ることが分かった。このキノリン環は、融和されたベンゾ及びピリド環よりなる。キノリン環のピリド環の構成成分が

1以上の電子ドナー置換基で置換されるとき、発光はスペクトルの緑色領域から青色の原色の発光の方に遷移させられる。ピリド環のオルト及びパラ位置（キノリン環の第2及び4の位置）における電子ドナー置換基は、特に、発光の色相に影響を与え、一方、ピリド環のメタ位置（キノリン環の第3の位置）が発光の色相に与える影響はかなり少ない。实际的に、電子アクセプタ置換基は、必要があれば、青色発光の特性を維持する間に、第3の環の位置に配置することが可能であることが認められる。立体的妨害は、電子ドナー又はアクセプタの特性とは完全に別個であり、 R^2 は理論的には電子ドナー又はアクセプタ基のいずれかの形をとることが可能であるが、電子ドナー基の中から R^2 を選ぶことが好ましい。第2の電子ドナー基 R^4 を付加することにより、色相のスペクトルの緑色部分からのさらなる遷移が実現される。 R^3 が存在する場合に、合成に都合の良い如何なる形をなすことも可能であるが、電子ドナーであることが好ましい。

【0052】キノリン核のベンゾ環の構成成分の電子アクセプタ置換基は、発光の色相を浅色性、即ち、青色の方に遷移する。かくして、キノリン環の位置5、6及び7における全ての置換基は、存在する場合には、電子アクセプタであることが望ましい。特定の置換基が電子ドナーであるか、或いは、電子アクセプタであるかを定めることは、当業者において周知である。置換基のすべての一般的なクラスを表わす数百種類の最も一般的な置換基の電子ドナー或いは電子アクセプタ特性は、定められ、定量化され、刊行物に記載されている。電子ドナー及びアクセプタの最も一般的な定量化法は、ハメット σ 値である。負のハメット値による置換は電子ドナーであり、一方、正のハメット σ 値は電子アクセプタである。水素のハメット σ 値は零であり、一方、他の置換基のハメット σ 値は、その電子アクセプタ又はドナー特性に直接関連して正方向又は負方向に増加する。マックグロウヒルから1979年発行の「ラング化学ハンドブック」、第12版の表3乃至12、ページ3-134乃至3-138に、多数の一般に知られる置換基のハメット σ 値が掲載されている。ハメット σ 値はフェニル環の置換基に基づいて割り当てられるが、キノリン環に対して電子ドナー及びアクセプタ置換基を定性的に選択する際に利用可能な目安を提供する。

【0053】立体的阻止性と、合成の便宜性と、電子ドナー及びアクセプタ特性と共にすべての要因を考慮することにより、 R^2 はアミノ、オキシ又は炭化水素置換基が望ましい。適切な立体的阻止は、 R^2 がメチルであり、ただ一つの8-キノリノラート環置換基であるとき、即ち、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々が水素であるときに得られる。従って、少なくとも一の炭素原子を有するアミノ、オキシ又は炭化水素置換は、好ましい置換基の範囲内に含まれる。望ましくは10個以上、

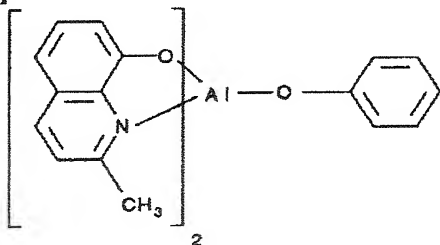
最適的には6個以上の炭素原子はいかなる炭化水素部の中にも存在しない。従って、 R^2 は、 $-R'$ 、 $-OR'$ 又は $-N(R'')$ の形をとることが望ましく、ここで、 R' は1乃至10個の炭素原子よりなる炭化水素であり、 R'' は R' 又は水素である。 R^2 は、望ましくは10個以下の炭素原子、最適的には6個以下の炭素原子を含む。

【0054】 R^3 及び R^4 は、上記の理由により、 R^2 よりも広い範囲の形をとることが可能であるが、特に、 R^2 として望ましい置換基と同じグループから選択すべきであると考えられる。第3及び4の環の位置の置換基は必要ではないので、 R^3 と R^4 は水素でも良い。第5、6又は7の環の位置の置換基は必要ではないので、 R^5 、 R^6 及び R^7 は水素を示しても良い。望ましい形として、 R^5 、 R^6 及び R^7 は合成に都合の良い電子アクセプタ置換基、例えば、最大で10個の炭素原子、最も望ましくは6個以下の炭素原子を含むシアノ、ハロゲン、 α -ハロアルキル、 α -ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニロキシ、及び、オキシカルボニル置換基から選ぶことが可能である。

【0055】以下の構造は本発明の実施に有用な混合された配位子アルミニウムキレートの特に望ましい例であり；他の適当な素材は、参考としてその開示をここに引用する米国特許第5,150,006号明細書の第12乃至17欄に示される：

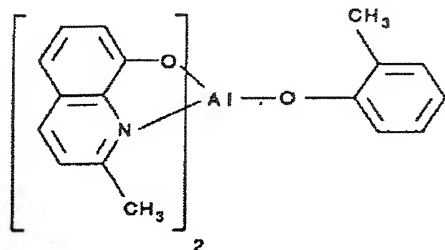
【0056】

【化3】



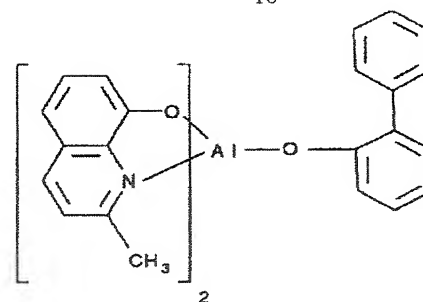
【0057】

【化4】



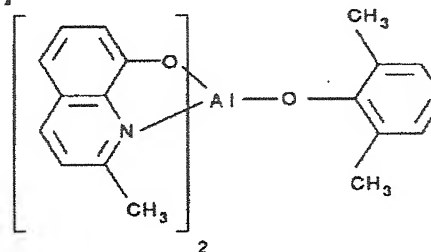
【0058】

【化5】



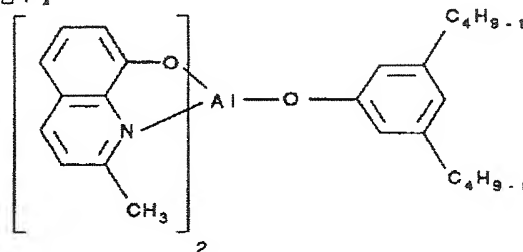
【0059】

【化6】



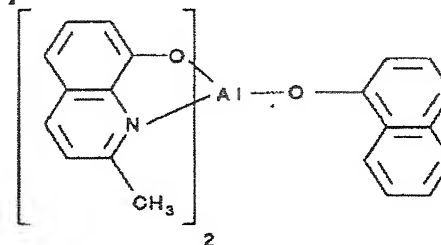
【0060】

【化7】



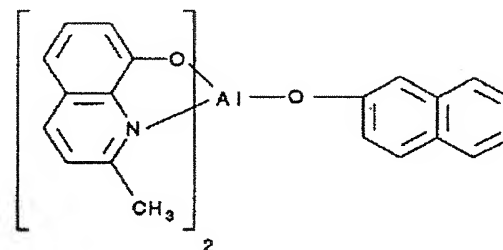
【0061】

【化8】



【0062】

【化9】

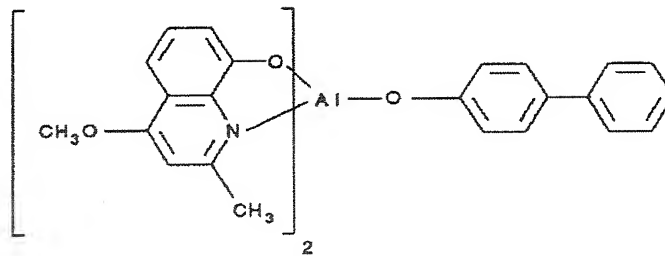


【0063】

【化10】

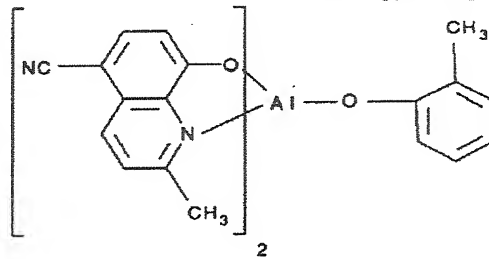
17

18



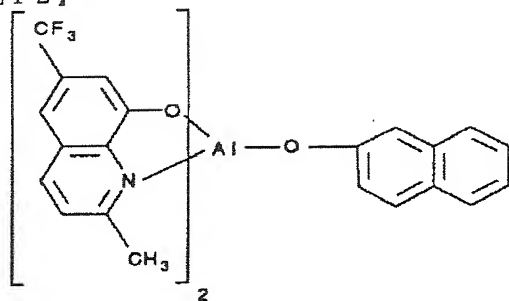
【0064】

10 【化11】



【0065】

【化12】



【0066】特に、参考としてその開示をここに引用する上記のタン等の米国特許第4,769,292号(文献-2)と、パンスライク等の米国特許第5,150,006号(文献-12)と、パンスライク等の米国特許第5,151,629号(文献-13)の教示に従って、青色光発光再結合層146に蛍光発光色素を組み入れることが考えられる。1以上の蛍光発光色素と混合された配位子アルミニウムキレートの上記の青色光発光化合物を利用し得る。青色光を発光し得る化合物を明らかに異なる3つのカテゴリに分類することが可能である：第1のカテゴリにおいて、青色光発光再結合層は、正孔と電子に対する好ましい再結合部位を提供するよう選ばれた青色光を発光する蛍光発光色素用のホスト化合物として電荷アクセプタ形の混合された配位子アルミニウムキレートを利用することにより構成することが可能である。この配置には、タン等(文献-2)により示されるホストと蛍光発光色素との関係が現われ；混合された配位子アルミニウムキレートは、蛍光発光色素により制御される発光の波長でエレクトロルミネセンス領域に受容された電荷(正孔及び電子)の収集器として機能する。この関係の範囲内において、蛍光発光色素は、ホスト化

合物よりも小さい負の還元電位と小さいバンドギャップ電位を示し、ホスト化合物と蛍光発光色素はスペクトル的に結合され、即ち、ホスト化合物は単独で 사용되는場合に、蛍光発光色素の吸収波長に対応する波長で発光する能力がある。最適な結合のためには、ホストのピーク発光波長は、蛍光発光色素のピーク吸収波長に望ましくは±100nmの範囲内で、最適的には±25nmの範囲内で一致する。発光の色相は蛍光発光色素により完全に定められるので、この場合には、青色発光の蛍光発光色素が必要とされる。

【0067】第2のカテゴリにおいて、混合された配位子アルミニウムキレートと蛍光発光色素の関係及び役割は単純に逆にされる。蛍光発光色素はホスト化合物として機能し、一方、アルミニウムキレート化合物は青色光の発光を担う。この関係を好ましくさせるために、アルミニウムキレート化合物は、ホスト化合物よりも小さい負の還元電位と小さいバンドギャップ電位を示し、ホスト色素化合物と混合されたアルミニウムキレートはスペクトル的に結合され、即ち、ホスト化合物は単独で 사용되는場合に、アルミニウムキレート化合物の吸収波長に対応する波長で発光する能力がある。最適な結合のためには、ホスト色素のピーク発光波長は、アルミニウムキレート化合物のピーク吸収波長に望ましくは±100nmの範囲内で、最適的には±25nmの範囲内で一致する。

【0068】第1及び第2のカテゴリにより夫々上記で考慮したように、蛍光発光色素又は混合された配位子アルミニウムだけからの発光を可能にする第1及び第2のカテゴリの条件の何れもが充分には満たされない場合に、蛍光発光色素及びアルミニウムキレート化合物の各々が、他方が存在しない場合に発光するのと同じ波長で発光する第3のカテゴリが現われる。この場合、混合さ

れた配位子アルミニウムと蛍光発光色素の両方が青色光を発光することが望ましい。

【0069】混合された配位子アルミニウムよりも短い波長でピーク発光を有する蛍光発光色素を選ぶことにより、構造の第1又は第3のカテゴリのいずれにおいても有機EL装置の発光のより短い波長への遷移を実現することが可能になる。少なくとも5個の融和した炭素環式芳香族環（以下ではペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素と呼ぶ）を含む発色性のユニットを有する蛍光発光色素を利用することにより、有機EL装置の動作安定性は向上し、青色発光のより短い波長への遷移が実現できることが分かった。本発明の望ましい一実施例によれば、有機EL装置は、青色発光層146がホストとしての一のペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素を含む第1のカテゴリの構造である。

【0070】上記のペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素は、有機EL装置の発光の波長を低下させるのに著しく有利であることが分かった。第1のカテゴリの配置で機能するためには、蛍光発光色素は、この例では混合された配位子アルミニウムキレートであるホスト化合物の発光波長に対応する波長で吸収することが不可欠である。一方、すべての蛍光発光色素は、吸収する光の波長よりも長い波長で発光することが認められる。換言すると、色素は吸収する光よりも高いエネルギーレベルの光を発光する。蛍光発光色素の最大波長の吸収の最大値（以下ではピーク発光と呼ぶ）の差は、ストークスシフトとして周知である。蛍光発光色素のストークスシフトが大きい場合、有効なスペクトル結合を実現し、混合された配位子アルミニウムキレートよりも短い波長でピーク発光を実現することは困難である。ペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素は、比較的固定した発光性ユニットに起因して80nmから20nm以下までのストークスシフトを示すので、特に、有機EL装置の発光をより短い青色の波長に遷移させるのに適する。かくして、ペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素の吸収ピークがアルミニウムキレート電荷キャリア化合物の発光ピークよりも波長で20nmだけ短い場合でさえ、有機EL装置の発光における浅色性の遷移が実現され得る。望ましいペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素は、アルミニウムキレート電荷キャリア化合物により示される発光ピークよりも100乃至20nmの範囲で短い波長で吸収ピークを示すものである。

【0071】考えられるペンタカルボサイクリック芳香族蛍光発光色素は、各々、浅色性のユニットを形成する少なくとも5個の融和したカルボサイクリック環を有する。必要とされる5つの融和した環の他に融和した芳香族カルボサイクリック環は、性能を損なうことはない。望ましい浅色性ユニットは、全体的な核として、或いは、核を完成させる他の芳香族環と融和して、ペリレ

ン、ベンゾピレン、ベンゾクリセン、ベンゾナフタセン、ピセン、ペンタフェーネ、ペンタセン、ヘキサセン、又は、アンタンスレン(anthanthrene)核を含む。典型的に、これらの色素は20乃至40の環式炭素原子を含む。本発明により特に望ましい蛍光発光色素はペリレンである。

【0072】上記のペンタカルボサイクリック芳香族環は、有機媒体の他の化合物と同様に真空蒸着により沈積させ得ることを利点とする。ペンタカルボサイクリック芳香族環は、その中及びそれ自体が浅色性を示すので、他の環式置換基が存在する必要はない。しかし、従来より、浅色団としてペンタカルボサイクリック芳香族環を含む多数の色素があり、これらは溶液化学作用に使用するために本来準備され、溶解性と、場合によっては色相を変える置換基を有する。前に引用したタン等（文献-2）によって開示された種類のペンタカルボサイクリック芳香族環の様々な環式置換基が想定される。

【0073】蛍光発光ペンタカルボサイクリック芳香族色素は、第1のカテゴリの化合物である混合された配位子アルミニウムキレートのホスト電荷アクセプタ化合物に組み込まれるとき、少量の蛍光発光色素だけが利点の実現に必要とされる。蛍光発光ペンタカルボサイクリック芳香族色素は、電荷アクセプタ化合物のモルに基づいて0.05から5モルパーセントの範囲の濃度で組み込まれることが望ましい。特に望ましい濃度範囲は、電荷アクセプタ化合物のモルに基づいて0.2乃至3モルパーセントであり、多くの場合、電荷アクセプタ化合物のモルに基づいて0.5乃至2モルパーセントの範囲で最適である。

【0074】有機エレクトロルミネセンス媒体120に亘って維持される電位勾配がエレクトロルミネセンスを担うので、有機EL装置を可能な限り薄い有機媒体で構成することにより、装置のアノードとカソードの間に最小の電位差でエレクトロルミネセンスが得られる。従って、有機媒体の厚みはできる限り薄いことが望ましい。典型的に、有機媒体の厚みは1 μ m未満であり、5000オングストローム未満が望ましい。有機媒体120の最小の厚みは化合物の領域と層の最小の厚みによって定まる。ルミネセンスの消滅を防ぐために、カソード160は接合点150から少なくとも300オングストロームの距離で離される必要があり、即ち、電子放出及び輸送領域140は少なくとも300オングストロームの厚みを有することが望ましい。構造寸法に関して残された条件は、確実に層を連続させるために必要とされる最小の層の厚みである。層132、134、142、144及び146の各々は、少なくとも20オングストローム、好ましくは少なくとも50オングストロームの最小の厚みを有する。従って正孔放出及び輸送領域130をかなり薄くすることが可能であるが、この領域は少なくとも300オングストロームの厚みであることが望ましい。

【0075】望ましい厚みの範囲内で電子放出層142を構成するのに適した薄膜の形成に有用な前述した金属オキシノイド電荷アクセプタ形ホスト化合物以外の化合物には、前に引用したタン等による米国特許第4,356,429号明細書に開示される如く、1,4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン；クマリン；トランス-スチルベンのようなスチルベンがある。

【0076】カソードに隣接する層を形成するために使用し得る電子放出及び輸送領域化合物を形成するその他の薄膜は光学的蛍光剤であり、特に、先に引用したバンスライク等により米国特許第4,539,507号明細書に開示された光学的蛍光剤である。有用と考えられるこの他の光学的蛍光剤は、1971年発行の色素合成の化学、第5巻、618乃至637ページと640ページに記載されている。既に薄膜を形成しないこれらの光学的蛍光剤は、脂肪族部を一方又は両端の環に結合することにより薄膜を形成するようになる。

【0077】本発明の望ましい一実施例において、ポリフィリニック化合物は有機EL装置100の正孔放出層132を形成する。ポリフィリニック化合物は、天然又は合成のいずれの化合物でも良く、ポリフィリン構造体から誘導され、又は、含まれる。参考としてその開示を引用したアドラーによる米国特許第3,935,031号明細書、又は、タンによる米国特許第4,356,429号明細書に開示されたすべてのポリフィリニック化合物を利用することが可能である。

【0078】有用なポリフィリニック化合物の非常に望ましい例は、金属を含まないフタロシアンと金属含有フタロシアンを含む。一般的なポリフィリニック化合物と、特に、フタロシアンは、あらゆる金属を含むことが可能であるが、金属は2以上の正の原子価を有することが望ましい。かかる金属の望ましい実施例は、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケルと、特に、銅、鉛及びプラチナである。

【0079】有用なポリフィリニック化合物の例は以下の通りである：

ポルフィン

1,10,15,20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン
銅(II)

1,10,15,20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン
亜鉛(II)

5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-
21H, 23H-ポルフィン

フタロシアン 酸化 シリコン

フタロシアン 塩化 アルミニウム

フタロシアン(金属なし)

フタロシアン ジリチウム

テトラメチルフタロシアン 銅

フタロシアン 銅

フタロシアン フッ化 クロム

フタロシアン 亜鉛

フタロシアン 鉛

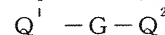
フタロシアン 酸化 チタニウム

フタロシアン マグネシウム

オクタメチルフタロシアン 銅

有機EL装置100の正孔輸送層134は、少なくとも一の正孔輸送芳香族第三級アミンを含むことが望ましく、ここで、後者は、炭素原子だけに結合された少なくとも一の三価ニトロゲン原子を含む化合物であり、その中の少なくとも一つは芳香族環の一部であると理解される。一例として、芳香族第三級アミンは、モノアリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、又は、ポリメリックアリルアミンのようなアリルアミンでも良い。モノメリック トリアリルアミンの例は、クルップフェル等による米国特許第3,180,730号明細書に記載されている。ビニル又はビニレンにより置換され、及び/又は、少なくとも一の活性ヒドロゲン含有基を含む他の適当なトリアリルアミンは、ブランドレイ等による米国特許第3,567,450号及び第3,658,520号明細書に記載されている。

【0080】芳香族第三級アミンの望ましいクラスは、少なくとも二つの芳香族第三級アミン部を含むものである。かかる化合物は以下の式に示す化合物を含み

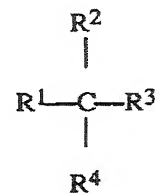


ここで、 Q^1 と Q^2 は別個に芳香族第三級アミン部であり、Gはアリレン、シクロアルキレン、又は、アルキレン基のような結合基、或いは、炭素と炭素の結合である。

【0081】二つの第三級アミン部を含むトリアリルアミンの特に望ましいクラスは次の式で表わすことができ、

【0082】

【化13】



【0083】ここで、 R^1 と R^2 は各々別個に水素原子、アリル基又はアルキル基を表わすか、或いは、 R^1 と R^2 は互いにシクロアルキル基を完成させる原子を表わし、 R^3 と R^4 は各々別個にアリル基を表わし、このアリル基は、次いで、アミノ基により置換されたジアリルで置換され、次の式のように表わされ、

【0084】

【化14】

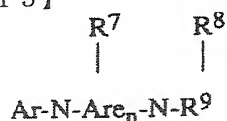
23



【0085】ここで、 R^5 と R^6 は別個に選ばれたアリル基である。芳香族第三級アミンの他の望ましいクラスはテトラアリルジアミンである。テトラアリルジアミンは、アリレン基により結合された二つのジアリルアミノ基を含むことが望ましい。テトラアリルジアミンは以下の式で示される基を含むことが望ましく、

【0086】

【化15】



【0087】ここで、 Ar はアリレン基であり、 n は1乃至4の整数であり、 Ar と R^7 と R^8 と R^9 は、別個に選ばれたアリル基である。直前に置かれた4つの構造式の種々のアルキル、アルキレン、アリル、及びアリレン部を次に置換することが可能である。典型的な置換には、アルキル、アルコキシ、アリル、及びアリロキシ基と、フッ化物、塩化物、及び臭化物のような水素とが含まれる。種々のアルキル及びアルキレン部は、典型的には1乃至5個の炭素原子を含む。シクロアルキル部は3乃至10個の炭素原子を含み得るが、典型的には、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル環状構造のような5、6、又は7個の環状炭素原子を含む。アリル及びアリレン部はフェニル及びフェニレンであることが望ましい。

【0088】典型的な有用な芳香族第三級アミンは、ベルウィック等による米国特許第4,175,960号明細書と、バンスライク等による米国特許第4,539,507号明細書に開示されている。その上、ベルウィック等は、有用な正孔輸送化合物として、上記のジアリル及びトリアリルアミンの環式に架橋された変異体とみなし得るN-置換カルバゾールを開示する。

【0089】ここで参照し既に引用したバンスライク等による米国特許第5,061,569号明細書の教示に従って、短時間及び長時間の両方の動作中に、少なくとも二つの融和された芳香族環を含む芳香族部を上記の芳香族第三級アミンの第三級窒素原子に直接的に結合された1以上のアリル基で置換することにより有機EL装置の安定性を高めることが可能である。短時間(0乃至50時間)と長時間(0乃至300+時間)の動作の両方の最良の組み合わせは、芳香族第三級アミンが少なくとも二つの第三級アミン部よりなり、第三級アミン窒素原子に結合された少なくとも二つの融和された芳香族環を含む芳香族部を有する場合に得られる。第三級アミンの融和された芳香族環部は、24個以上の炭素原子を含み得、望ましくは約10乃至16個の環状炭素原子を含

24

む。不飽和の5員及び7員環は、有用な融和された芳香族環部を形成するために6員芳香族環、即ち、ベンゼン環に融和させることが可能ではあるが、一般的に、融和された芳香族環部は少なくとも二つの融和されたベンゼン環を含むことが望ましい。二つの融和されたベンゼン環を含む融和された芳香族環部の最も簡単な形はナフタレンである。従って、望ましい芳香族環部はナフタレン部であり、ここで、ナフタレン部はナフタレン環式構造を含むすべての化合物を包含することが理解される。一価の形式におけるナフタレン部はナフチル部であり、二価の形式のナフタレン部はナフチレン部である。

【0090】有用な芳香族第三級アミンの例を以下に記載する：

1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリアミノフェニル)-シクロヘキサン

1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン

4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クアテルフェニル

20 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン

N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン

4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)-スチリル]スチルベン

N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニル

N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-N-フェニルカルバゾール

ポリ(N-ビニルカルバゾール)

30 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]*p*-テルフェニル

4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン

40 4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]*p*-テルフェニル

4, 4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

50 4, 4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル

ルーアミノ] ビフェニル

4, 4'-ビス [N-(1-コロネニル)-N-フェニルルーアミノ] ビフェニル

2, 6-ビス (ジ-p-トリルアミノ) ナフタレン

2, 6-ビス [ジ-(1-ナフチル) アミノ] ナフタレン

2, 6-ビス [ジ-(1-ナフチル) アミノ] ナフタレン

2, 6-ビス [N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル) アミノ] ナフタレン

4, 4''-ビス [N, N-ジ(2-ナフチル) アミノ] テルフェニル

4, 4'-ビス {N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル) フェニル] アミノ} ビフェニル

4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ] ビフェニル

2, 6-ビス [N, N-ジ(2-ナフチル) アミン] フルオレン

4, 4''-ビス (N, N-ジ-p-トリルアミノ) -テルフェニル

ビス (N-1-ナフチル) (N-2-ナフチル) アミン

内部接合有機EL装置のアノード及びカソードは、各々、ここで参考として引用するタン等による米国特許第4, 885, 211号明細書に記載される種々の形の中の何れかのように都合の良い従来の形を採用することが可能である。望ましいアノードは、インジウム スズオキシド (ITO) のような伝導性酸化物より形成される。アノードが光透過性であることを意図されない場合、少なくとも4.0 eVの仕事関数を有する広範な金属の中の何れかから形成することが可能である。カソードは、4.0 eVよりも小さい仕事関数を有する金属と、望ましくは4.0 eVよりも大きい仕事関数を有する他の金属との化合物により形成されることが望ましい。化合物を形成する二つの金属の割合は、非常に広い範囲で変えることが可能である。タン等の米国特許第4, 885, 211号明細書に記載されるMg:Agカソードは、カソード構造の望ましい一例である。少なくとも0.05 (望ましくは少なくとも0.1) パーセントのマグネシウムと、少なくとも80 (望ましくは少なくとも90) パーセントのアルミニウムを含むアルミニウムとマグネシウムのカソードは、カソード構造の他の望ましい一例である。アルミニウムとマグネシウムのカソードは、上述のバンスライク等による米国特許第5, 059, 862号明細書に記載されている。他に考え得るカソード構造は、上述のスコッツファーマ等による米国特許第5, 073, 446号明細書に開示され、ここで、カソードは、少なくとも80パーセントのインジウムと、マグネシウムのような仕事関数のより小さい金属とを含有する融和された金属片により構成される。金属片は1 μm未満の平均径と、20パーセント未満の分散

係数とを有することが望ましい。

【0091】カソードは有効であるためには少なくとも一の小さい(4.0 eV未満)仕事関数の金属を含む必要があるので、カソードは小さい仕事関数の金属の酸化を防止する構造から利点を得る。これにより、特に、上述のリッツマン等の米国特許第5, 059, 861号明細書の記載に従ってカソードを構成することが考えられる。この配置によると、有機媒体を含むカソード部分は、4.0 eV未満の仕事関数を有する少なくとも一の金属を含む。その上、このカソードは、少なくとも一のアルカリ土類又は希土類金属を含むキャッピング層を有する。カソード内の4.0 eV未満の仕事関数を有する金属は、キャッピング層内のアルカリ土類又は希土類金属よりも大きい仕事関数を有するよう選ばれる。

【0092】その上、上述のバンスライク等による米国特許第5, 047, 687号明細書の記載に従ってカソードを構成することが考えられる。この構造において、カソードは、4.0 eV未満の仕事関数を有する少なくとも一の金属(アルカリ金属以外)を含み、4.0乃至4.5 eVの範囲に仕事関数を有する金属と、望ましくはスチルベン又はキレート化されたオキシノイド化合物である有機エレクトロルミネセンス媒体の少なくとも一の有機成分よりなる保護層はカソードの上に重なる。

【0093】以下の例により本発明をさらに説明する。
例1- 対照赤色光発光エレクトロルミネセンス装置の製法

このEL装置は、 1×10^{-5} トル未満の室圧で熱蒸着により調製される。ガラス基質を被覆するインジウム スズ酸化物よりなるアノード上に375オングストロームの厚みのフタロシアニン銅の層が沈着される。次いで、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルよりなる375オングストロームの厚みの正孔輸送層が正孔放出層に沈着される。さらに、0.5モルパーセントの4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランを含むアルミニウム トリスオキシシよりなる350オングストロームの厚みの赤色光発光電子輸送層が沈着され、次いで、不純物の添加されていないアルミニウム トリスオキシシよりなる350オングストロームの厚みの電子放出層が沈着される。この装置は、88原子量パーセントのMgを含む2000オングストロームの厚みのMg:Agカソードの沈着により完成する。

【0094】カソードをアノードに対して-8.7ボルトでバイアスすることにより、 20 mA/cm^2 の電流密度と、 486 cd/m^2 の発光ステランスが得られる。装置からの光は、1931年のCIE色度空間で $X=0.45$ 及び $Y=0.52$ の座標値の橙色-赤色である。(1931年のCIE色度図の説明は、1977年にニューヨークのマクミランから出版されたT. H. ジェームズ編の「撮影過程の理論」の第4版、ページ563乃

10

20

30

40

50

至565に記載されている。)

例2ー 対照青色光発光エレクトロルミネセンス装置の製法

EL装置は、ビス(ー2ーメチルーキノリノラート)ー(2ーフェニルフェノラート)アルミニウム(III)よりなる150オングストロームの厚みの青色光発光再結合層が赤色光発光層の代わりに沈着される点を除いて、例1に記載したのと同様にして調製される。

【0095】カソードをアノードに対してー8.8ボルトでバイアスすることにより、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度と、 $193\text{cd}/\text{m}^2$ の発光ステランスが得られる。装置からの光は、1931年のCIE色度空間で $X=0.16$ 及び $Y=0.19$ の座標値の青色である。

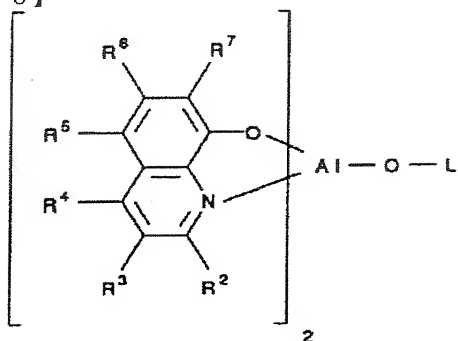
例3ー 白色光発光エレクトロルミネセンス装置の製法
EL装置は、例2に記載した青色光発光層が正孔輸送層の上に沈着され、次いで、例1に示した如く赤色光発光層と、電子放出層と、カソードが沈着される点を除いて、例1の記載と同様に調製される。

【0096】カソードをアノードに対してー10.5ボルトでバイアスすることにより、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度と、 $359\text{cd}/\text{m}^2$ の発光ステランスが得られる。装置からの光は、1931年のCIE色度空間で $X=0.33$ 及び $Y=0.34$ の座標値の白色である。この結果により、本発明による広帯域赤色光を発光する蛍光発光素材と、広帯域青色光を発光する蛍光発光素材との化合物よりなる有機エレクトロルミネセンス装置による白色光の発生が実証される。

【0097】本発明の他の特徴を以下に記載する。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、上記蛍光発光素材が上記混合された配位子アルミニウムキレートのもル数に基づいて0.05乃至5モルパーセントの濃度で存在する。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、その混合された配位子アルミニウムキレートが以下の式で表わされ、

【0098】

【化16】



【0099】ここで、Lはフェニル部を含む炭化水素基であり、 R^2 乃至 R^7 は8ーキノリノラート環の環の位置2乃至7の各々において置換基を表わす。内部接合有

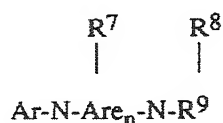
機エレクトロルミネセンス装置は、 R^8 が8ーキノリノラート環の核の第2の位置の置換基である。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、 R^8 が1乃至6個の炭素原子の炭化水素基である。

【0100】内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、 R^8 がメチル基である。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、Lがナフタレン核を含む。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、フェニル部が1乃至12個の炭素原子の脂肪族又は芳香族炭化水素置換基を含む。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、正孔放出及び輸送領域が正孔放出層及び正孔輸送層とからなる。

【0101】内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、正孔放出層がポルフィリニック化合物よりなる。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、正孔輸送層が芳香族第三級アミンからなる。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、芳香族第三級アミンが以下の式のテトラアルルジアミンであり、

【0102】

【化17】



【0103】ここで、Areはアリレン基であり、nは1乃至4の整数であり、Arと、 R^7 と、 R^8 と、 R^9 は別個に選ばれたアリル基である。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、カソードが4.0eVより小さい仕事関数を有する金属と、4.0eVより大きい仕事関数を有する金属とからなる。

【0104】内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、カソードがマグネシウムと銀とからなる。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、有機エレクトロルミネセンス媒体が $1\mu\text{m}$ よりも薄い厚みを有する。内部接合有機エレクトロルミネセンス装置は、電子放出及び輸送領域が少なくとも300オングストロームの厚みを有する。

【0105】

【発明の効果】本発明の白色光発光有機エレクトロルミネセンス装置は、その製作のためのパターンニングは不要であり、フルカラーフラットパネルディスプレイの製造に容易に入手可能なカラーフィルタアレイを利用し得ることを利点とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の要求を満たす白色光発光内部接合有機EL装置の概略的なブロック図である。

【符号の説明】

100 有機EL装置
106 透過性サポート

108 伝導性層
 110 アノード
 120 有機エレクトロルミネセンス媒体
 130 正孔放出及び輸送領域
 132 正孔放出層
 134 正孔輸送層

* 140 電子放出及び輸送領域
 142 電子放出層
 144 赤色光発光電子輸送層
 146 青色光発光再結合層
 150 接合
 * 160 カソード

【図 1】

